

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年9月2日 (02.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/074404 A1

(51) 国際特許分類7: C09K 11/08, 11/64, H01J 11/02, 9/227

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001907

(22) 国際出願日: 2004年2月19日 (19.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 优先権データ:
特願2003-042865 2003年2月20日 (20.02.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 杉本 和彦 (SUGIMOTO, Kazuhiko). 日比野 純一 (HIBINO, Junichi). 青木 正樹 (AOKI, Masaki). 田中 好紀 (TANAKA, Yoshi-nori). 濱戸口 広志 (SETOGUCHI, Hiroshi).

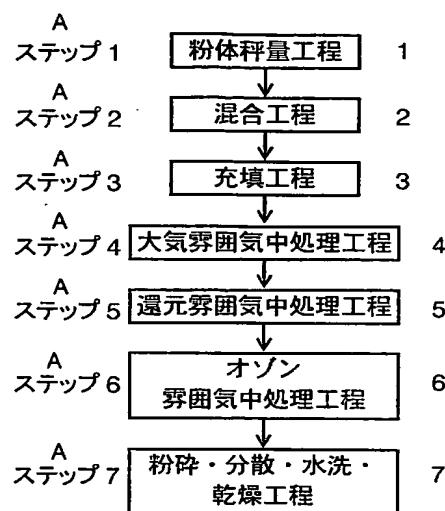
(74) 代理人: 岩橋 文雄, 外 (IWAHASHI, Fumio et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

(統葉有)

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PHOSPHOR AND PLASMA DISPLAY PANEL UNIT

(54) 発明の名称: プラズマディスプレイパネル装置および蛍光体の製造方法



(57) Abstract: The steps of weighing, mixing and filling for phosphor powder are followed by the step wherein firing in a reducing atmosphere is carried out at least once and, after the final reducing atmosphere treating step, pulverization, dispersion, water washing and drying and further the ozone atmosphere treating step wherein treating in an ozone atmosphere is performed, so that host crystals are restored with respect to oxygen defects.

(57) 要約: 蛍光体の粉体を秤量、混合、充填する工程の後に、少なくとも1回以上還元雰囲気で焼成する工程と、最後の還元雰囲気中処理工程の後に粉碎・分散・水洗・乾燥させ、オゾン雰囲気で処理を行うオゾン雰囲気中処理工程を有し、母体結晶の酸素欠陥を修復する。

- 1... POWDER WEIGHING OPERATION
- 2... MIXING OPERATION
- 3... FILLING OPERATION
- 4... TREATING IN ATMOSPHERIC AIR
- 5... TREATING IN REDUCING ATMOSPHERE
- 6... OZONE ATMOSPHERE TREATING OPERATION
- 7... PULVERIZATION, DISPERSION, WATER WASHING AND DRYING OPERATIONS
- A... STEP



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

プラズマディスプレイパネル装置および蛍光体の製造方法

5 技術分野

本発明は、プラズマディスプレイ装置および蛍光体の製造方法に関し、特にその蛍光体は、プラズマディスプレイ装置を代表とする画像表示装置や、希ガス放電ランプ、高負荷蛍光ランプを代表とする照明装置に好適に利用できるものである。

10

背景技術

近年、コンピュータやテレビ等の画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイ装置は、大型で薄型軽量を実現することができるカラー表示デバイスとして注目されている。

15 プラズマディスプレイ装置は、3原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、プラズマディスプレイ装置には3原色である赤、緑、青の各色を発光する蛍光体層が備えられている。そして、プラズマディスプレイ装置の放電セル内では、希ガスの放電により波長が200 nm以下の紫外線が発生し、その紫外線によって各色蛍光体が励起されて、各色の可視光が生成されている。

20 上記各色の蛍光体としては、例えば赤色を発光する(Y, Gd)BO₃ : Eu³⁺、Y₂O₃ : Eu³⁺、緑色を発光する(Ba, Sr, Mg)O_{1+a}Al₂O₃ : Mn²⁺、Zn₂SiO₄ : Mn²⁺、青色を発光するBaMgAl₁₀O₁₇ : Eu²⁺等が知られている。

この中で、青色蛍光体であるBAM系と呼ばれる母体がBaMgAl₁₀O₁₇の蛍光体は、発光輝度を高めるには、発光中心であるEuを2価で付活する必要があり、還元雰囲気で焼成し、作製している（例えば、蛍光体同学会編、「蛍光体ハンドブック」、オーム社、p. 170）。その理由は、この蛍光体を酸化雰囲気で焼成するとEuは3価となり、Euは母体結晶中の2価のBa位置に正しく置換できないため、活性な発光中心となり得ず発光輝度が低下するからである。さらに青色蛍光体本来の目的を果たさず、Eu³⁺特有の赤色発光を生じる。

また、赤色蛍光体であるユーロピウム付活酸硫化イットリウム(Y₂O₂S:Eu³⁺)は、Euを3価で付活する必要があるため酸化雰囲気で焼成し、作製している。一方、母体結晶が酸化物から構成されている蛍光体では、焼成中に母体結晶から酸素原子が奪われ、蛍光体中に酸素欠陥が発生すると考えられている。このような酸素欠陥を修復する方法として、Euを3価で付活するY₂O₂S:Eu³⁺は、酸素を含有する不活性ガスで焼成する方法が示されている（特開2000-290649号公報）。

しかしながら、酸化雰囲気で焼成し作製する酸化物蛍光体に比べ、還元雰囲気で焼成し作製する酸化物蛍光体は、還元雰囲気が母体結晶から酸素を奪いやすくするため、母体結晶の酸素欠陥が増大する。さらに、還元雰囲気で焼成する必要がある酸化物蛍光体を酸化雰囲気で焼成すると、付活材の本来の価数を保つことが難しいという課題がある。

すなわち、母体結晶に酸素欠陥の多い蛍光体に、プラズマディスプレイ装置によって発生するエネルギーの高い紫外線（波長147nm）の照射や放電に伴うイオン衝撃が加わると、蛍光体が経時的に劣化しやすくなる。これは、酸素欠陥がある部位では、原子同士の結合が弱く、こ

こに高エネルギーの紫外線やイオン衝撃が加えられると、結晶構造を乱し非晶質化しやすいためと考えられる。非晶質化した部位は母体結晶の劣化を意味し、プラズマディスプレイ装置では、経時的な輝度劣化、色度変化による色ずれや、画面の焼き付け等を起こすことになる。

5 また酸素欠陥修復のため、還元雰囲気で焼成する必要がある酸化物蛍光体を酸化雰囲気で焼成すると、例えばBAM系蛍光体では、Euは3価のEu³⁺となり、著しい輝度劣化を引き起す。

本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであり発光中心であるEu、Mnを2価で付活する必要がある母体結晶が酸化物の蛍光体においても、発光輝度を低下させることなく、酸素欠陥を修復することができる蛍光体の製造方法と、その蛍光体を用いたプラズマディスプレイ装置を提供することを目的とする。

発明の開示

15 本発明は、1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、その放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイ装置であって、蛍光体層のうちの少なくとも1つの蛍光体層は、組成式が、Ba_(1-x-y)Sr_yMg_{Al₁₀O₁₇}：Eu_xで、かつオゾン雰囲気中で処理を行った蛍光体により構成している。

このような組成の蛍光体とすることで、発光輝度が高くなる。また、オゾン雰囲気中処理により、発光輝度を低下させることなく、母体結晶の酸素欠陥が修復されるため、実使用時に輝度劣化の発生が抑制されたプラズマディスプレイ装置となる。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の実施の形態の蛍光体の製造方法を示す工程図である。

図 2 は本発明の実施の形態のオゾン雰囲気中処理工程での処理装置の断面図である。

5 図 3 は本発明の実施の形態のプラズマディスプレイ装置の要部斜視図である。

図 4 は本発明の実施の形態のプラズマディスプレイ装置に使用した蛍光体の輝度変化率を示す図である。

10 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

図 1 は本発明の実施の形態の蛍光体の製造方法を示す工程図であり、アルミニン酸塩蛍光体の 1 つである $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ の合成を例に説明する。

ステップ 1 の粉体秤量工程では、各金属の原料として一般的に炭酸塩、酸化物や水酸化物である以下のものを使用し、秤量する。すなわち、バリウム原材料として炭酸バリウム、水酸化バリウム、酸化バリウム、硝酸バリウム等のバリウム化合物、ストロンチウム原材料としては炭酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム等のストロンチウム化合物、マグネシウム原材料として炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、硝酸マグネシウム等のマグネシウム化合物、アルミニウム原材料として酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム化合物、また、ユーロピウム原材料として酸化ユーロピウム、炭酸ユーロピウム、水酸化ユーロピウム

ム、硝酸ユーロピウム等のユーロピウム化合物を用いる。そして、これらの原料を所定の構成イオンのモル比となるように秤量する。なお、各原料は炭酸塩や酸化物、水酸化物に限らず、いずれの化合物でもよい。

ステップ2の混合工程では、上述の秤量された原料に、必要に応じて
5 フッ化アルミニウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム等の結晶成長促進剤であるフラックスを同時に混合する。ここで混合手段としては、例えばボールミルを用いて1時間～5時間程度混合する。また、原料の混合はボールミルにて湿式で混合したり、ボールミルにより混合する他に共沈法や各金属をアルコキシドとしたものを原料に用い液相で混合する等、いずれの方法でも可能である。

ステップ3の充填工程では、これらの混合物を高純度アルミナ坩堝等の耐熱坩堝に充填する。

ステップ4の大気雰囲気中処理工程では、充填された混合粉末を大気雰囲気で、母体結晶の結晶成長を促進することを目的として、800℃以上、1500℃以下の温度範囲で1時間から10時間焼成する。なお、
15 ステップ4は結晶成長の促進であるので必須のステップではない。

ステップ5の還元雰囲気中処理工程では、充填された混合粉末を還元雰囲気、例えば窒素雰囲気で所望の結晶構造を形成しうる温度で焼成する。本発明の実施の形態のアルミニン酸塩蛍光体では、1100℃以上、
20 1500℃以下の温度範囲で1時間から50時間焼成する。

ステップ6のオゾン雰囲気中処理工程では、所定の大きさにした蛍光体粉末を350℃～400℃で1時間～2時間、オゾン雰囲気に晒す。このような雰囲気での処理により、還元雰囲気中処理工程で生じた母体結晶の酸素欠陥部に酸素原子が入り込み、酸素欠陥が修復される。

25 ステップ7の粉碎・分散・水洗・乾燥工程では、オゾン雰囲気で処理

した混合粉末を、十分に冷却した後に、例えば分散手段としてビーズミルを用いて1時間程度湿式で粉碎および分散し、水洗する。ここで、混合粉末の粉碎・分散は、ビーズミルに限らず、ボールミルやジェットミル等他のいずれの分散装置を用いててもよい。この後、粉碎・分散され水洗された蛍光体の粉末を脱水して十分に乾燥した後、所定の篩にかけ、蛍光体の粉末を得る。

なお本実施の形態では、還元雰囲気中処理工程とその後のオゾン雰囲気中処理工程を1回としたが、Euを2価にして輝度を高めるための還元雰囲気中処理工程と、母体結晶の酸素欠陥を修復するオゾン雰囲気中処理工程とを複数回繰り返してもよい。また、母体結晶の結晶成長を促進する大気雰囲気中処理工程が還元雰囲気中処理工程の前に1回以上あってもよい。そして、各処理工程後には粉末を粉碎、分散、水洗してもよい。

図2は、本発明の実施の形態のオゾン雰囲気中処理工程での処理装置の断面図である。真空チャンバー41は加熱ヒーター42で温度制御が可能で、300℃～600℃に設定可能である。酸素欠陥のある蛍光体40は、真空チャンバー41の上方から投入バルブ45を開けて供給され、少量づつ落下される。真空チャンバー41の中には、オゾンガス導入口43が設けられ、オゾンガス43Aが供給される。オゾンガス43Aは、酸素ボンベ49から供給される酸素ガスがオゾン発生装置44で作製されるものである。そして落下してきた酸素欠陥のある蛍光体40は、オゾンガス43Aに晒され、酸素欠陥の修復された蛍光体46となる。

次に、各種アルミニン酸塩蛍光体Ba_(1-x-y)Sr_yMgAl₁₀O₁₇：Eu_xを少なくとも還元雰囲気中処理工程の後、オゾン雰囲気での処理工程で

それぞれ作製したときの特性を実施例に基づいて説明する。

(実施例 1)

原料として、十分に乾燥した炭酸バリウム ($BaCO_3$)、炭酸マグネ

シウム ($MgCO_3$)、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3)、酸化アルミニウム

5 (Al_2O_3) の各粉末を用意した。そして、これらの原料を構成イオン

のモル比で、 $Ba : Mg : Eu : Al = 0.99 : 1.00 : 0.01 :$

10 10.00 となるように秤量した。次に、上述の秤量された原料に、結

晶成長促進剤としてフッ化アルミニウムを、ポールミルを用いて 3 時間

混合した。

10 次に、これらの混合物を高純度アルミナ坩堝に充填し、大気雰囲気で

1200°C、1 時間焼成した。その後、焼成された混合粉末を、窒素ガ

スが 20%、水素ガス 80% の還元雰囲気で 1200°C、10 時間、2

度目の焼成をした。その後、焼成粉を粉碎、分散、洗浄、乾燥し、篩い

分け処理を行った後、図 2 のオゾン雰囲気中処理装置により、チャンバ

15 一内温度 350°C、7 重量% のオゾン雰囲気で 1 時間の処理を行った。

そして、このような処理を行った粉末を、水洗した。水洗された混合

粉末蛍光体を脱水し、十分に乾燥した後、所定の篩にかけ、一般式が B

$a_{0.99}MgAl_{10}O_{17} : Eu_{0.01}$ の蛍光体粉末を作製した。

次に、作製した蛍光体粉末に真空紫外エキシマ光照射装置 (ウシオ電

20 機 (株) : 146 nm 光照射器) により得られたピーク波長が 146 nm

の真空紫外線を照射して、輝度計 (ミノルタカメラ (株) : LS-110)

で照射時間に対する輝度を測定した。ここでは、輝度の特性値として、

以下に定義する相対輝度値を評価指標とした。相対輝度値とは、各蛍光

体の相対初期発光強度に輝度維持率を乗じたものである。ここで相対初

25 期発光強度とは、従来品の初期発光強度を 100 としたとき、各実施例

材料の初期発光強度の割合を示したものである。また、輝度維持率とは、5000時間での各実施例材料の輝度を、各実施例材料の初期発光強度で除した百分率値である。すなわち、この相対輝度値とは、一定の時間経過後の蛍光体の輝度を、従来の蛍光体と本発明の実施例の蛍光体とで5 比較するものである。材料構成比、処理条件と相対輝度値とを表1に示す。

(実施例2、3)

実施例1と同じ原料で、構成イオンのモル比をBa : Mg : Eu : Al = 0.9 : 1.0 : 0.1 : 10.0としたものを実施例2、Ba : Mg : Eu : Al = 0.8 : 1.0 : 0.2 : 10.0としたものを実施例3とする。実施例2、3と実施例1が異なる点は次の通りとする。実施例2では、大気雰囲気で1400°C、1時間、分圧比で窒素が95%、水素が5%の還元雰囲気で1100°C、10時間焼成した。実施例3では、大気雰囲気で800°C、1時間、分圧比で窒素が100%の還元雰15 囲気で1200°C、10時間焼成した。そして、これらの条件で作製した蛍光体粉末を実施例1と同様に、相対輝度値で評価した。表1に、処理条件等と相対輝度値を示す。

(実施例4～9)

実施例1の原料に加えて、炭酸ストロンチウム(SrCO₃)の粉末を20 用意し構成イオンのモル比をBa : Sr : Mg : Eu : Al = 0.89 : 0.10 : 1.00 : 0.01 : 10.00としたものを実施例4、Ba : Sr : Mg : Eu : Al = 0.8 : 0.1 : 1.0 : 0.1 : 10.0としたものを実施例5、Ba : Sr : Mg : Eu : Al = 0.7 : 0.1 : 1.0 : 0.2 : 10.0としたものを実施例6、Ba : Sr : Mg : Eu : Al = 0.69 : 0.30 : 1.00 : 0.01 : 10.025 としたものを実施例7、Ba : Sr : Mg : Eu : Al = 0.69 : 0.30 : 1.00 : 0.01 : 10.0としたものを実施例8、Ba : Sr : Mg : Eu : Al = 0.69 : 0.30 : 1.00 : 0.01 : 10.0としたものを実施例9。

0としたものを実施例7、 $Ba:Sr:Mg:Eu:Al = 0.6:0.3:1.0:0.1:10.0$ としたものを実施例8、 $Ba:Sr:Mg:Eu:Al = 0.5:0.3:1.0:0.2:10.0$ としたものを実施例9とする。実施例4～9と実施例1が異なる点は次の通りとする。実施例4では、大気雰囲気での焼成がなく、分圧比で水素が10%の還元雰囲気で1100℃、10時間焼成した。実施例5では、大気雰囲気で1300℃、1時間、分圧比で窒素が99%、水素が1%の還元雰囲気で1200℃、10時間焼成した。実施例6では、大気雰囲気で1400℃、1時間、分圧比で窒素が90%、水素が10%の還元雰囲気で1400℃、10時間焼成した。実施例7では、大気雰囲気で1300℃、1時間、分圧比で窒素が98%、水素が2%の還元雰囲気で1300℃、10時間焼成した。実施例8では、大気雰囲気で1000℃、1時間、分圧比で窒素が90%、水素が10%の還元雰囲気で1300℃、10時間焼成した。実施例9では、大気雰囲気で1200℃、1時間、分圧比で窒素が50%、水素が50%の還元雰囲気で1300℃、10時間焼成した。そして、これらの条件で作製した蛍光体粉末を実施例1と同様に、相対輝度値で評価した。表1に、処理条件等と相対輝度値を示す。

(比較例)

比較例は、実施例5と同じ構成イオンのモル比の蛍光体を、従来の製造方法で作製したもの（従来品）で、実施例5と異なるのは酸素欠陥修復のためのオゾン雰囲気による処理工程がない点である。この試料の輝度維持率は69%であり、従って相対輝度値は69である。

表1からわかるように、アルミニン酸塩蛍光体 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ では $0.01 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$ の範囲で、

表 1

	構成モル比			一般式	大気 雰囲 気	還元 雰囲気	オゾン 雰囲気	相 対 輝 度 値
	Ba	Sr	Eu		温度	温度 H ₂ 濃度	温度 O ₃ 濃度	
実施 例 1	0.99	0	0.01	Ba _{0.99} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.01}	1200°C	1200°C 80%		73
実施 例 2	0.9	0	0.1	Ba _{0.9} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.1}	1400	1100 5		92
実施 例 3	0.8	0	0.2	Ba _{0.8} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.2}	800	1200 0		88
実施 例 4	0.89	0.1	0.01	Ba _{0.89} Sr _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.01}	—	1100 100		72
実施 例 5	0.8	0.1	0.1	Ba _{0.8} Sr _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.1}	1300	1200 1		89
実施 例 6	0.7	0.1	0.2	Ba _{0.7} Sr _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.2}	1400	1400 10		91
実施 例 7	0.69	0.3	0.01	Ba _{0.69} Sr _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.01}	1300	1300 2		75
実施 例 8	0.6	0.3	0.1	Ba _{0.6} Sr _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.1}	1000	1300 10		90
実施 例 9	0.5	0.3	0.2	Ba _{0.5} Sr _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.2}	1200	1300 50		74
比較 例	0.8	0.1	0.1	Ba _{0.8} Sr _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.1}	1300	1200 1	—	69

相対輝度値が従来品である比較例に比べ、平均 1.4 向上し、発光輝度が高くなっているのがわかる。なお、上記アルミニン酸塩蛍光体 Ba_(1-x-y) Sr_yMgAl₁₀O₁₇:Eu_x における Ba、Sr、Eu の量 x、y は、上記の範囲内で顕著な効果が得られるが、Mg、Al の量に関しては、上記のモル量 (Mg が 1、Al が 10) の±5% 程度の組成範囲であれば、発光効率改善効果は変わらなかった。

実施例 1 ~ 9 では、試料作成にかかる還元雰囲気焼成条件、およびそれに先立つ大気雰囲気焼成条件を種々変えているが、これによる相対輝度値への影響よりも、オゾン雰囲気による処理の有無が、相対輝度値への差異をもたらしたと考えられる。特に構成イオンのモル比が同一で、

酸素欠陥修復のためのオゾン雰囲気中処理工程の有無だけが異なる、実施例 5 と比較例では相対輝度値で 20 の差が見られるからである。さらに、オゾン雰囲気中処理の効果は、以下のことから推認される。

第 1 に、Eu は通常 2 値にも 3 値にもなりうる付活材としてよく用いられるが、青色蛍光体である BAM 系の例では、その原材料から Ba_(1-x) MgAl₁₀O₁₇ の母体結晶を生成させつつ、2 値の Eu を 2 値の Ba で置換させ安定な発光中心 Eu²⁺ を作る必要がある。これには、従来からの基本的焼成方法として、1000℃～1500℃の高温で、4 時間以上、適当な還元雰囲気で焼成すればよい。

第 2 に、上述の還元雰囲気で生じた母体結晶の酸素欠陥修復については、蛍光体を連続的に 350℃～400℃のオゾン雰囲気による処理を施したとき、酸素欠陥修復効果が確認された。

また、Sr は蛍光体の組成に含まれていなくてもよいが、Sr が含まれていると Ba²⁺ の一部がよりイオン半径の小さな Sr²⁺ で置換され、結晶構造の格子定数を少し縮めて、青色蛍光体の発光色をより望ましい色に近づけることができる。

次に、図 3 は本発明の実施の形態のプラズマディスプレイ装置の要部斜視図である。前面板 10 は、透明で絶縁性の前面基板 11 上に、走査電極 12a と維持電極 12b よりなる表示電極 15 と、これらを覆うよう誘電体層 13 とが形成され、さらにこの誘電体層 13 上に保護層 14 が形成されて構成される。

ここで表示電極 15 は前面基板 11 上に一定のピッチを有し、所定の本数形成されている。また誘電体層 13 は表示電極 15 の形成後で、しかも、この表示電極 15 を確実に覆うことが必要とされるために、一般的には低融点ガラスを印刷・焼成方式で形成している。ガラスペースト

材料としては、例えば酸化鉛 (PbO)、酸化ケイ素 (SiO₂)、酸化ホウ素 (B₂O₃)、酸化亜鉛 (ZnO) および酸化バリウム (BaO) 等を含む、いわゆる (PbO-SiO₂-B₂O₃-ZnO-BaO) 系ガラス組成を有する低融点ガラスペーストを用いることができる。このガラスペーストを用いて、例えばスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことで、所定の膜厚の誘電体層 13 を容易に得ることができる。なお、この膜厚は表示電極 15 の厚さや、目標とする静電容量値等に応じて設定すればよい。本発明の実施の形態では、誘電体層 13 の膜厚は約 40 μm である。さらに酸化鉛 (PbO)、酸化ビスマス (Bi₂O₃) および酸化リン (PO₄) の少なくとも 1 つを主成分とするガラスペーストを用いることもできる。

また、保護層 14 は、プラズマ放電により誘電体層 13 がスパッタリングされないようにするために設けるもので、耐スパッタリング性に優れた材料であることが要求される。このために、酸化マグネシウム (MgO) が多く用いられている。

一方、同様に透明で絶縁性を有する背面基板 16 上に、画像データを書き込むためのデータ電極 17 が前面板 10 の表示電極 15 に対して直交する方向に形成される。このデータ電極 17 を覆うように背面基板 16 面上に絶縁体層 18 を形成した後、このデータ電極 17 と平行で、かつデータ電極 17 間のほぼ中央部に隔壁 19 を形成する。また隔壁 19 間で挟まれた領域に、蛍光体層 20 が形成されて、背面板 50 が構成される。なお、この蛍光体層 20 は R 光、G 光および B 光に発光する蛍光体が隣接して形成され、これらで画素を構成している。

なお、データ電極 17 は抵抗の低い銀やアルミニウムや銅等の単層構造膜、あるいはクロムと銅の 2 層構造、クロムと銅とクロムの 3 層構造

等の積層構造膜を、印刷・焼成方式やスパッタリング等の薄膜形成技術で形成する。また、絶縁体層18は誘電体層13と同一の材料と成膜方式で形成することもできる。さらに酸化鉛(PbO)、酸化ビスマス(Bi₂O₃)および酸化リン(PO₄)の少なくとも1つを主成分とするガラスペーストを用いてもよい。前述の製造方法で製造し、それぞれR光、G光およびB光に発光する蛍光体を、例えばインクジェット法で隔壁19で囲まれた領域に塗布し、蛍光体層20を形成する。

前面板10と背面板50とを対向させると、隔壁19、前面基板11上の保護層14、および背面基板16上の蛍光体層20で囲まれた放電空間30が形成される。この放電空間30にNeとXeの混合ガスを約66.5 kPaの圧力で充填し、走査電極12aと維持電極12b間に数10 kHz～数100 kHzの交流電圧を印加して放電させると、励起されたXe原子が基底状態に戻る際に発生する紫外線により蛍光体層20を励起することができる。この励起により蛍光体層20は、塗布された材料に応じてR光、G光またはB光の発光をするので、データ電極17により発光させる画素および色の選択を行えば、所定の画素部で必要な色を発光させることができ、カラー画像を表示することが可能となる。

図4は、前述のプラズマディスプレイ装置に使用した蛍光体の輝度変化率を示す図である。表示電極15間に振幅180V、周波数15 kHzのパルス電圧を印加し、本発明の実施の形態で製造された実施例5の蛍光体と従来の方法で製造された比較例の蛍光体とを調べた発光輝度の経時変化である。点灯初期の発光輝度を100%とし、各点灯時間での発光輝度を点灯初期の発光輝度で除した値を輝度変化率とする。500時間点灯時の輝度変化率は、従来の方法で製造された蛍光体は72%

に低下するのに対して、本発明の実施の形態で製造された蛍光体は 8 4 % の発光輝度を維持しており、輝度変化率のみの点からでも 1 2 % の改善が得られ、輝度劣化が抑制された。これは本発明の実施の形態の製造方法で得られた蛍光体は、還元雰囲気で焼成された後に、オゾン雰囲 5 気による処理をされているため、蛍光体の結晶構造中に酸素欠陥が少なく、非晶質構造を取る部分も少なくなる。その結果、紫外線照射やイオ ン衝撃があっても結晶構造の劣化が少なく、輝度劣化も小さくなる。

なお、本発明の実施の形態では、B A M 系で付活材として Eu²⁺を用 いた場合で説明したが、その他の Eu²⁺を付活材とする Ca Mg Si₂O₆ : Eu や、付活材として Mn²⁺を用いた酸化物を母体結晶とする緑色蛍 10 光体 (Ba, Sr, Mg) O · a Al₂O₃ : Mn でも、オゾン雰囲気中 処理により発光輝度が高く、輝度劣化の抑制効果があった。

本発明によれば、発光中心である Eu, Mn を 2 価で付活する必要が 15 ある母体結晶が酸化物の蛍光体においても、発光輝度を低下させることなく、酸素欠陥を修復することができる蛍光体の製造方法となる。また、これにより発光輝度が高く、なおかつ輝度劣化の小さいプラズマディスプレイ装置を提供することができる。

産業上の利用可能性

20 本発明によれば、発光中心である Eu, Mn を 2 価で付活する必要が ある母体結晶が酸化物の蛍光体においても、発光輝度を低下させることなく、酸素欠陥を修復することができ、プラズマディスプレイ装置を代表とする画像表示装置や、希ガス放電ランプ、高負荷蛍光ランプを代表 とする照明装置の性能改善に有用な発明である。

請求の範囲

1. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、前記放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイ装置であって、
 5 前記蛍光体層のうちの少なくとも1つの蛍光体層は、組成式が、 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で、かつオゾン雰囲気中で処理を行った蛍光体により構成したプラズマディスプレイ装置。

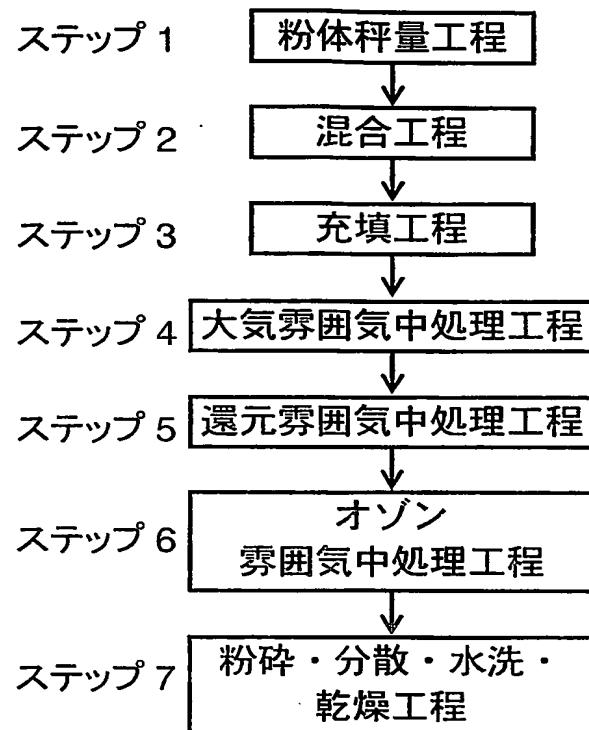
10 2. 前記組成式 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ において、 $0.01 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$ である請求項1に記載のプラズマディスプレイ装置。

15 3. Eu と Mn とのうちの少なくとも1つ以上を付活材として添加して発光中心とし、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Mg の元素のうち少なくとも1つ以上を含有する複合酸化物を母体結晶とする蛍光体の製造方法であって、前記蛍光体の混合原料を少なくとも1回以上還元雰囲気で焼成する還元雰囲気中処理工程と、
 前記還元雰囲気中処理工程の後にオゾン雰囲気で処理するオゾン雰囲気
 20 中処理工程とを少なくとも有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

4. 前記蛍光体の組成式が、 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ (ただし、 $0.01 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$) である請求項3に記載の蛍光体の製造方法。

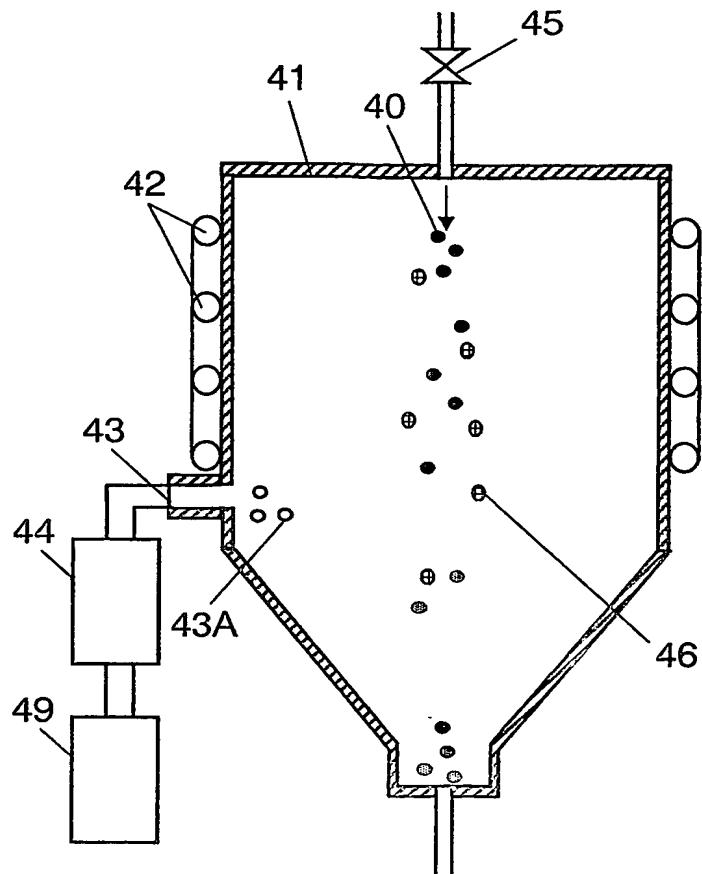
1/4

FIG. 1



2/4

FIG. 2



3/4

FIG. 3

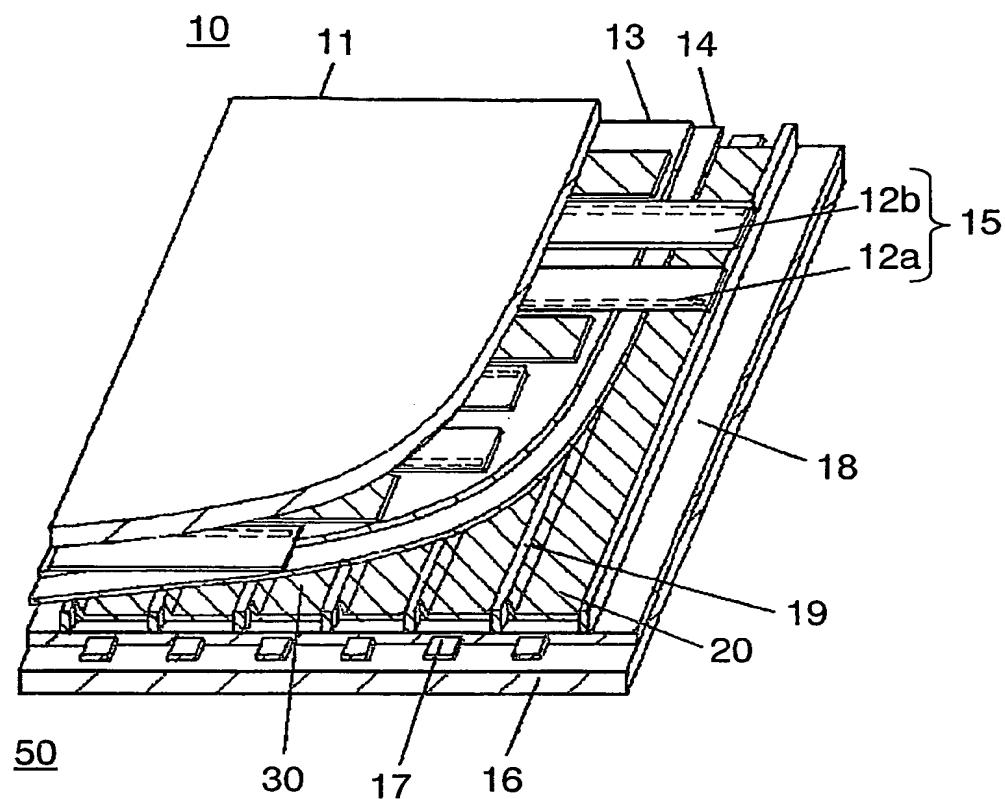
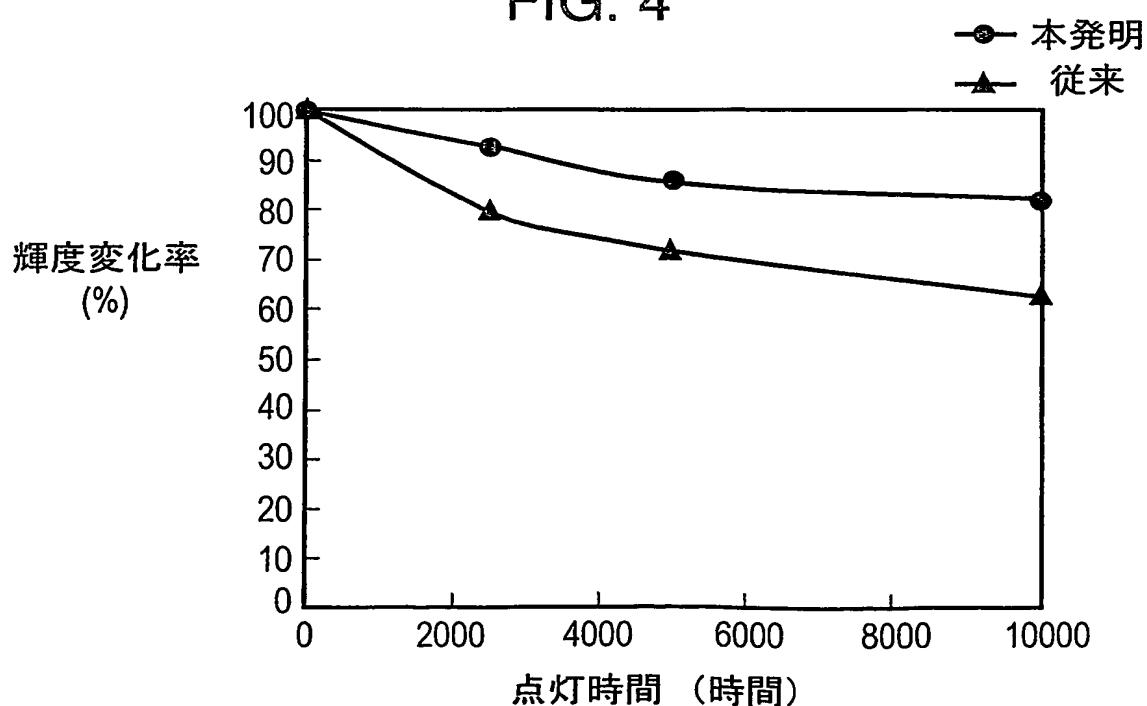


FIG. 4



4/4

図面の参照符号の一覧表

- 2 0 融光体層
- 4 0 酸素欠陥のある融光体
- 4 1 真空チャンバー
- 4 2 加熱ヒーター
- 4 3 オゾンガス導入口
- 4 3 A オゾンガス
- 4 4 オゾン発生装置
- 4 6 酸素欠陥の修復された融光体
- 4 9 酸素ボンベ

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.C1' C09K11/08, C09K11/64, H01J11/02, H01J9/227

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.C1' C09K11/08-11/89, H01J11/02, H01J9/227

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-334656 A (Toray Industries, Inc.), 22 November, 2002 (22.11.02), Claims; Par. Nos. [0004], [0026], [0045] to [0047], [0051] (Family: none)	1-4
Y	JP 2002-110050 A (Hitachi, Ltd.), 12 April, 2002 (12.04.02), Claims; Par. No. [0035] (Family: none)	1-4
Y	JP 2002-180043 A (Nemoto & Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Claims; Par. No. [0049] (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2004 (05.04.04)Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001907

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-290649 A (Hitachi, Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	1-4
A	EP 312383 A1 (Canon Inc.), 19 April, 1989 (19.04.89), Claims; page 4, line 63 to page 5, line 5 & JP 1-100916 A	1-4
P,X	JP 2003-336055 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 November, 2003 (28.11.03), Claims; Par. Nos. [0010], [0027] to [0028] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C17. C09K11/08, C09K11/64, H01J11/02, H01J9/227

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C17. C09K11/08-11/89, H01J11/02, H01J9/227

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-334656 A(東レ株式会社) 2002.11.22 特許請求の範囲、段落0004, 0026, 0045-0047, 0051 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2002-110050 A(株式会社日立製作所) 2002.04.12 特許請求の範囲、段落0035	1-4
Y	JP 2002-180043 A(根本特殊化学株式会社) 2002.06.26 特許請求の範囲、段落0049	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.04.2004

国際調査報告の発送日

20.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤原 浩子

4V 9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2000-290649 A(株式会社日立製作所)2000.10.17 特許請求の範囲、段落0011 (ファミリーなし)	1-4
A	EP 312383 A1(キャノン株式会社)1989.04.19 特許請求の範囲、4頁63行～5頁5行 & JP 1-100916 A	1-4
P, X	JP 2003-336055 A(松下電器産業株式会社)2003.11.28 特許請求の範囲、段落0010, 0027-0028 (ファミリーなし)	1-4